

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090198 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 5/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003794

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 612.2 11. April 2003 (11.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HILLE & MÜLLER GMBH [DE/DE]; Am Trip-
pelsberg 48, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOSSLERS, Helmut

[DE/DE]; Frankenmühle 14A, 41366 Schwalmtal (DE).
STROTBEK, Tilman [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 108,
40593 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-
Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROLYTICALLY COATED COLD-ROLLED STRIP, PREFERABLY TO BE USED FOR THE PRODUCTION
OF BATTERY SHELLS, AND METHOD FOR COATING THE SAME

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTISCH BESCHICHTETES KALT BAND, VORZUGSWEISE ZUR VERWENDUNG FÜR DIE
HERSTELLUNG VON BATTERIEHÜLSEN SOWIE VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG DESSELBEN



strip by means of a reshaping process.

(57) Abstract: Disclosed is a cold-rolled strip, at least
one face of which is provided with an electrolytically
applied coating, preferably to be used for producing
battery shells by means of deep drawing and/or ironing.
The electrolytically applied coating comprises two
layers, i.e. a hard and brittle bright nickel layer and a
cobalt-containing layer that is applied thereupon. The
aim of the invention is to be able to produce such a
cold-rolled strip in a more economic manner while a
battery shell produced by reshaping said cold-rolled strip
is to have good contact resistance to the electrolyte and
good storage stability. Said aim is achieved by using a
matte cobalt layer which is removed from an electrolyte
bath without adding brighteners, or a matte cobalt alloy
layer as the cobalt-containing layer. Also disclosed are a
method for electrolytically coating a cold-rolled strip and
a battery shell which is produced from such a cold-rolled

(57) Zusammenfassung: Offenbart wird ein Kaltband, dessen zumindest eine Seite mit einer elektrolytisch aufgetragenen Be-
schichtung versehen ist, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen durch Tief- und/oder Abstreckziehen,
wobei die elektrolytisch aufgetragene Beschichtung zwei Schichten aufweist, nämlich eine harte und spröde Glanznickelschicht so-
wie eine darauf aufgetragene kobalthaltige Schicht. Um ein derartiges Kaltband wirtschaftlicher herstellen zu können, wobei eine
aus diesem Kaltband durch Umformen hergestellte Batteriehülse einen guten Kontaktwiderstand zum Elektrolyten sowie eine gute
Lagerbeständigkeit aufweisen soll, wird vorgeschlagen, daß die kobalthaltige Schicht eine aus einem Elektrolytbad ohne Glanzbild-
erzusätze abgeschiedene Matt-Kobalt- oder eine Matt-Kobaltlegierungsschicht ist. Ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung
eines Kaltbandes wird ebenso angegeben wie eine aus einem solchen Kaltband durch Umformen hergestellte Batteriehülse.

WO 2004/090198 A2

ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

10/552099

JC12 Rec'd PCT/PTC 04 OCT 2005

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

3/10/05

1

Elektrolytisch beschichtetes Kaltband, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen sowie Verfahren zur Beschichtung desselben

Die Erfindung betrifft ein Kaltband, dessen zumindest eine Seite mit einer elektrolytisch aufgetragenen Beschichtung versehen ist, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen durch Tief- und/oder Abstreckziehen, wobei die elektrolytisch aufgetragene Beschichtung wenigstens zwei Schichten ausweist, nämlich eine harte und spröde Glanznickelschicht sowie eine darauf aufgetragene kobalthaltige Schicht. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines Kaltbandes mit einer aus wenigstens zwei Schichten gebildeten Beschichtung.

Um alkalische Batterien mit guter Leistungscharakteristik zu erhalten, ist es notwendig, den Innenwiderstand der Batterie zu minimieren. Hierzu muß der Kontaktwiderstand zwischen der als Stromzuleiter dienenden Batteriehülse und der aktiven Kathodenmasse möglichst gering gehalten werden. Um dies zu erreichen, ist insbesondere eine möglichst große Kontaktfläche zwischen der Innenseite des Batteriebeckens und der Kathodenmasse erwünscht. Im Stand der Technik wird daher zur Vergrößerung der Kontaktfläche auf der Innenseite der Batteriehülse ein für die Herstellung von Batteriehülsen verwendetes Kaltband beispielsweise mit einer elektrolytisch abgeschiedenen, harten und damit spröden Metallbeschichtung versehen, die bei der Umformung zu becherförmigen Batteriehülsen durch Tief- und/oder Abstreckziehen aufreißt und zu der angestrebten Oberflächenvergrößerung und damit zu der gewünschten Verringerung des

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

2

elektrischen Kontaktwiderstandes zwischen der Kathodenmasse der Batterie und der Innenfläche der Batteriehülse führt.

Als harte und damit spröde Metallbeschichtungen wurden im Stand der Technik harte und spröde Glanznickelschichten beschrieben (so z. B. in der EP 0 629 009 B1 und in der EP 0 809 307 A2). Die Glanznickelschicht reißt beim Umformen durch Tief- und/oder Abstreckziehen auf und bildet eine Vielzahl von durch Risse getrennten plättchenförmigen Abschnitten und somit eine vergrößerte Oberfläche.

Als eine Alternative bzw. eine Ergänzung zu Glanznickel wird in der WO 01/27355 A1 eine Schicht aus Kobalt bzw. einer Kobaltlegierung vorgeschlagen, die Abbau- bzw. Reaktionsprodukte von organischen Substanzen (sogenannten Glanzmitteln) enthält. Diese Glanzkobalt- bzw. Glanzkobaltlegierungsschicht ist ebenso wie das in den zuvor genannten Druckschriften beschriebene Glanznickel hart und spröde und reißt unter der Verformung des Kaltbandes zu einer Batteriehülse durch Tief- und/oder Abstreckziehen unter Oberflächenvergrößerung auf. Kobalt und Kobaltlegierungen haben dabei gegenüber Nickel den Vorteil, daß die sich bei Lagerung und/oder Verwendung einer mit Elektrolyt gefüllten Batterie auf der inneren Oberfläche der Batteriehülse bildenden Oxide und Hydroxide des Kobalts verglichen mit Nickeloxiden und -hydroxiden eine bessere elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Jedoch ist Kobalt ein verglichen mit Nickel teureres Material. Zudem kann die Abscheidung von Glanzkobalt bzw. einer Glanzkobaltlegierung bedingt durch die im Elektrolytbad enthaltenen organischen Zusätze nur bei vergleichsweise geringeren Stromdichten erfolgen, was zu einer langsamen Abscheidung und einer entsprechend langen Verweilzeit des zu beschichtenden Kaltbandes im Elektrolytbad führt.

Ausgehend von dem genannten Stand der Technik liegt der Erfindung die **A u f g a b e** zugrunde, ein Kaltband anzugeben, welches auf wirtschaftliche Weise herstellbar ist und aus dem Batteriehülse durch Umformen, insbesondere Tief- und/oder Abstreckziehen, hergestellt werden können, die einen minimierten elektrischen Kontaktwiderstand zwischen der Kathodenmasse und der Innenfläche der becherförmigen Batteriehülse aufweisen sowie sich durch eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit auszeichnen. Des weiteren soll ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Kaltbandes angegeben werden.

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

3

Zur **L ö s u n g** der das Kaltband betreffenden Aufgabe wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß bei einem Kaltband der eingangs genannten Art die kobalthaltige Schicht eine aus einem Elektrolytbad ohne Glanzbildnerzusätze abgeschiedene Matt-Kobalt- oder eine Matt-Kobaltlegierungsschicht ist.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß eine an und für sich duktile und gut umformbare Matt-Kobaltschicht bzw. Matt-Kobaltlegierungsschicht auf einer darunterliegenden Glanznickelschicht beim Umformen des Kaltbandes durch Tief- und/oder Abstreckziehen zu einer Batteriehülse gemeinsam mit der darunterliegenden Glanznickelschicht ebenfalls wie diese aufreißt und zu einer Oberflächenvergrößerung führt. Dabei verhält sich die Matt-Kobalt- bzw. die Matt-Kobaltlegierungsschicht nicht wie erwartet so, daß sie wegen ihrer Duktilität den Umformprozeß ohne nennenswerte bzw. mit gegenüber dem Glanznickel verringerter Rißbildung folgt.

Diese Erkenntnis erlaubt es, ein Kaltband mit der beanspruchten elektrolytisch aufgetragenen Schichtfolge für die Herstellung von Batteriehülsen zu verwenden. Ein solches Kaltband kann aufgrund des Verzichtes organischer Zusätze im kobalthaltigen Elektrolyten wirtschaftlicher hergestellt werden. Bei der Kobaltabscheidung können wegen der nicht vorhandenen organischen Zusätze verglichen mit einer Glanzkobaltabscheidung höhere Stromdichten eingesetzt werden, was bei gleicher Badauslegung zu einem erhöhten Durchsatz und damit zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit in der Herstellung führt.

Zugleich ergibt ein Vergleich von mit einer Glanzkobaltschicht abschließend beschichteten Kaltbändern, daß ein erfindungsgemäß aufgebautes Kaltband nach dem Umformen zu einer Batteriehülse zumindest identische Leitfähigkeiten bei sehr guter Lebensdauer und damit Lagerbeständigkeit aufweist. Die abschließende duktile Matt-Kobalt- bzw. Matt-Kobaltlegierungsschicht kann zusätzlich vergleichsweise dünn, nämlich im Bereich zwischen 0,01 bis 0,2 µm, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 µm ausgeführt werden, was verglichen mit vergleichsweise starken Glanzkobaltschichten eine Einsparung an Kobaltmaterial und damit eine Kostenreduzierung ermöglicht.

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

4

In der Matt-Kobalt- oder Matt-Kobaltlegierungsschicht können zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von aus dem Kaltband durch Tief- und/oder Abstreckziehen geformten Batteriehülsen elektrisch leitfähige Partikel, wie zum Beispiel Graphit, Ruß, TiN und/oder Zusätze an Nickel, Eisen, Zinn, Indium, Palladium, Gold und/oder Wismut enthalten sein. Mit derartigen Zusätzen kann die Leitfähigkeit des so beschichteten Kaltbandes noch einmal erhöht und damit der Kontaktwiderstand einer aus dem Kaltband gefertigten Batteriehülse noch einmal verringert werden.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird als metallisches Trägermaterial ein Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,20% und einer Dicke von bis zu 1 mm verwendet. Die Dicke liegt dabei vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,7 mm. Ein solcher Stahl ist als Grundmaterial für die Herstellung von Batteriehülsen besonders geeignet. Das Trägermaterial kann unterhalb der Glanznickelschicht mit einer ersten, weiteren Beschichtung versehen sein. Eine solche Beschichtung kann beispielsweise eine Nickelschicht sein, die vorzugsweise als duktile Matt-Nickelschicht ausgebildet ist. Diese folgt beim Umformen des Kaltbandes zur Batteriehülse dem Umformvorgang ohne nennenswerte Reißbildung und bildet somit auf dem Grundmaterial des Trägermaterials einen Korrosionsschutz. Diese Nickelschicht kann durch thermische Behandlung, beispielsweise Diffusionsglühen, im Bereich des Trägermaterials einlegiert werden, so daß sich bei Stahl als Trägermaterial eine Fe-Ni-Legierungszone ausbildet.

Die Dicke der Glanznickelschicht beträgt bevorzugt weniger als 2 µm, insbesondere weniger als 1 µm.

Ein Verfahren, welches die oben genannte Aufgabe l ö s t, ist ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines Kaltbandes mit einer aus wenigstens zwei Schichten gebildeten Beschichtung, wobei auf das Kaltband zunächst aus einem Nickelionen sowie organische Zusätze enthaltenden Elektrolytbad eine Abbauprodukte dieser Zusätze und/oder Reaktionsprodukte enthaltende, spröde Nickelschicht und nachfolgend auf diese Nickelschicht aus einem von organischen Zusätzen freien, Kobaltionen enthaltenden Elektrolytbad eine duktile Kobalt- oder Kobaltlegierungsschicht abgeschieden wird.

WO 2004/090198

5

PCT/EP2004/003794

Mit einem solchen Verfahren läßt sich ein Kaltband beschichten und ein oben beschriebenes, elektrolytisch beschichtetes Kaltband erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit und Wirtschaftlichkeit aus, da ein von organischen Zusätzen, insbesondere sogenannten Glanzbildnern freies, kobaltionenhaltiges Elektrolyt mit höheren Stromdichten und damit höheren Abscheidungsgeschwindigkeiten betrieben werden kann.

Zwischen der Abscheidung des spröden Nickels und der Abscheidung des duktilen Kobalts kann das Kaltband einem Spülvorgang unterzogen werden.

Dem zur Abscheidung der spröden Nickelschicht verwendeten Elektrolyten werden vorzugsweise organische Glanzzusätze, sogenannte sekundäre Glanzbildner, insbesondere Butindiol, mit/ohne Zusatz von sogenannten primären Glanzträgern, insbesondere o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin), zugegeben. Solche sekundären Glanzbildner führen zu einer spröden Glanznickelschicht, die bei einer Umformung des Kaltbandes durch Tief- und/oder Abstreckziehen die gewünschte Reißbildung zeigt.

Um die Leitfähigkeit der duktilen Kobalt- bzw. Kobaltlegierungsschicht noch weiter zu verbessern, können dem zu dessen Abscheidung verwendeten Elektrolyten Partikel von Graphit, Ruß, TiN und/oder Ionen von Nickel, Eisen, Zinn, Palladium, Gold und/oder Wismut zugefügt sein.

Die Abscheidung der spröden Nickelschicht kann bei Stromdichten zwischen 8 und 16 A/dm², vorzugsweise bei 16 A/dm² erfolgen, die Abscheidung der duktilen Kobalt- bzw. Kobaltlegierungsschicht bei Stromdichten zwischen 10 und 20 A/dm², vorzugsweise 16 A/dm².

Sofern auf dem Kaltband vor der elektrolytischen Abscheidung der spröden Nickelschicht (Glanznickelschicht) eine korrosionshemmende Schicht abgeschieden werden soll, kann hierzu eine erste, duktile Nickelschicht abgeschieden werden, wobei diese Abscheidung vorzugsweise elektrolytisch oder mittels PVD (physical vapour deposition) erfolgen kann.

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

6

Noch einmal verbesserte Umform- und Korrosionsschutzeigenschaften der ersten, duktilen Nickelschicht erhält man, wenn das Kaltband nach dem Aufbringen dieser Nickelschicht diffusionsgeglüht und ggfs. nachgewalzt wird. Noch bessere Umform- und Korrosionsschutzeigenschaften erhält man, wenn das Kaltband nach dem Aufbringen der ersten duktilen Nickelschicht noch kaltgewalzt und dann erst diffusionsgeglüht und ggfs. nachgewalzt wird.

Schließlich wird mit der Erfindung noch eine Batteriehülse angegeben, die durch Umformen, insbesondere Tief- und/oder Abstreckziehen aus einem Kaltband der oben beschriebenen Art hergestellt ist.

Von besonderem Vorteil ist hierbei, daß bei dem erfindungsgemäßen Kaltband die spröde Nickelschicht gemeinsam mit der darauf befindlichen duktilen Matt-Kobalt- bzw. Matt-Kobaltlegierungsschicht stets in einer Form aufreißt, bei der die Risse nicht nur in Längsrichtung der Batteriehülse sondern auch in einem Winkel von ca. 45° hierzu verlaufen. Dies ist deshalb von besonderem Vorteil, weil bei der Fertigstellung der Batterien im allgemeinen eine Kathodenmasse in die Batteriehülse eingepreßt wird, die vorher zu sogenannten „Pellets“ verpreßt wurde. Dies sind Ringe oder Scheiben aus einem Gemisch von Mangandioxid, Kohlenstoff, Kalilauge und einem Bindemittel. Beim Einpressen dieser Ringe in den Batteriebecher wird ein geeigneter Kontakt für die Ableitung der Elektronen angestrebt. Da bei den aus einem erfindungsgemäßen Kaltband hergestellten Batteriehülsen auch Risse unter einem Winkel von ca. 45° zur Richtung der Verformung auftreten, kann sich beim Einsetzen der Pellets ein Teil dieser Kathodenmasse in die unter dem Winkel zur Preßrichtung verlaufenden Risse hineinschieben. Dies führt zu einem besonders guten Kontakt der Kathodenmasse zu der Innenseite der Batteriehülse.

Dieser Vorteil des verbesserten Kontakts geht einher mit dem Vorteil einer guten Lagerfähigkeit einer Batteriehülse, die auf ihrer Innenseite mit Kobalt beschichtet ist. Im Ergebnis können aus den erfindungsgemäßen Batteriehülsen Batterien hergestellt werden, welche sich nicht nur durch einen hervorragenden Kontakt der Kathodenmasse zur Innenseite der Batteriehülse aufgrund der aufgerissenen Oberfläche auszeichnen, sondern welche zusätzlich dazu noch eine ausgezeichnete Lagerfähigkeit aufgrund des verwendeten Kobalts besitzen.

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

7

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels im Vergleich zu herkömmlichen, nach dem Stand der Technik gefertigten Kaltbändern bzw. daraus hergestellten Batteriehülsen unter Bezug auf die beigefügten Figuren 1 bis 3 näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 schematisch den Verfahrensablauf zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kaltbandes nach 3 Varianten,

Fig. 2 eine den Einfluß der Kaltbandbeschichtung auf den Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Alterungsdauer für das Ausführungsbeispiel der Erfindung sowie 3 Vergleichsbeispiele repräsentierende Grafik und

Fig. 3 die Oberflächenstruktur der Hülseninnenseite in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschichtung nach dem Ausführungsbeispiel bzw. den Vergleichsbeispielen in topographischen REM-Aufnahmen im Maßstab 360:1.

In Vergleichsversuchen wurde als Kaltbandssubstrat ein mit Nickel vorbeschichtetes Kaltband verwendet, wobei die Vorbeschichtung bis zum Nachwalzen gemäß einer der in Fig. 1 dargestellten Varianten 1 bis 3 erfolgen kann. Das heißt gemäß Variante 1 wird das Warmband zunächst gebeizt, dann kaltgewalzt, dann ggfs. zwischengeglüht und nochmals kaltgewalzt, fertiggeglüht und nachgewalzt, bevor die Nickelvorbereitung erfolgt. In der Variante 2 wird das Warmband zunächst gebeizt, dann kaltgewalzt, anschließend mit Nickel vorbeschichtet, dann wiederum kaltgewalzt, fertiggeglüht und nachgewalzt. In einer dritten Variante wird das Warmband zunächst gebeizt, dann kaltgewalzt, ggfs. zwischengeglüht und kaltgewalzt, mit Nickel vorbeschichtet, anschließend fertiggeglüht und nachgewalzt. Die Vorbeschichtung mit Nickel kann dabei elektrolytisch oder ggfs. mittels PVD-Abscheidung erfolgen.

Für die Durchführung von Vergleichsmessungen wurden 4 Musterbleche mit unterschiedlichen Beschichtungen gemäß der nachfolgenden Tabelle 1 hergestellt.

WO 2004/090198

8

PCT/EP2004/003794

Muster	Co-Auflage [µm]	Art der Co- Auflage	Glanz-Ni- Auflage [µm]	Auflage der Ni- Vorbeschich- tung [µm]
A	-	-	-	2
B	-	-	1	0,7
C	0,05	Matt	0,9	0,7
D	0,2	Glanz	0,8	0,7

Als typisches Standardmaterial für die Herstellung von Batteriehülsen diente ein mattvernickeltes, anschließend diffusionsgeglühtes und nachgewalztes Kaltband mit einer Nickelschichtdicke von 2 µm (Muster A). Des weiteren wurde ein Kaltbandmaterial (Muster B) hergestellt, das eine diffusionsgeglühte Grundbeschichtung von 0,7 µm Matt-Nickel aufweist. Darauf wurde in einem zweiten Veredelungsschritt eine spröde 1 µm dicke Glanz-Nickelschicht elektrolytisch abgeschieden. Die Abscheidung der Glanz-Nickelschicht erfolgte mit einem Elektrolyten der in Tabelle 2 genannten Zusammensetzung unter den dort genannten Prozeßparametern.

Ein erfindungsgemäßes Kaltbandmaterial wurde als Muster C hergestellt. Dieses weist eine diffusionsgeglühte Grundbeschichtung von 0,7 µm Matt-Nickel auf. Darauf wurde in einem zweiten Veredelungsschritt mit einem Elektrolyten der in Tabelle 2 dargestellten Zusammensetzung und unter den in dieser Tabelle dargestellten Prozeßparametern eine 0,9 µm dicke Glanz-Nickelschicht abgeschieden. Auf diese Schicht wurde anschließend eine 0,05 µm dicke Matt-Kobaltschicht abgeschieden. Hierzu wurde ein Elektrolyt mit den in Tabelle 3 angegebenen Bestandteilen und unter den in dieser Tabelle angegebenen weiteren Prozeßbedingungen verwendet.

WO 2004/090198

9

PCT/EP2004/003794

Schließlich wurde zum Vergleich ein Kaltbandmaterial (Muster D) nach der Lehre der WO 01/27355 A1 hergestellt, das eine diffusionsgeglühte Grundbeschichtung von 0,7 μm Matt-Nickel aufweist. Auf diese wurde in einem zweiten Veredelungsschritt zuerst eine 0,8 μm dicke Glanz-Nickelschicht und daran anschließend eine 0,2 μm dicke Glanz-Kobaltschicht abgeschieden.

Tabelle 2:

	Sollwert
Nickel [g/l]	65
Chlorid [g/l]	45
Borsäure [g/l]	35
Glanzmittel A [ml/l]	11
Glanzmittel B [mg/l]	200
pH-Wert	3,5
Temperatur [°C]	65

Glanzmittel A: Lsg. mit 22 Gew.-% Saccharin; Glanzmittel B: Butindiol

Tabelle 3:

	Sollwert
Kobalt [g/l]	65
Chlorid [g/l]	30
Borsäure [g/l]	35
pH-Wert	2,3
Temperatur [°C]	65

Um die Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungen nach der Umformung vergleichen zu können, wurden von allen vier Varianten AA-Batteriehülsen im Tiefziehverfahren hergestellt.

In Fig. 3 sind mit A bis D bezeichnet vier REM-Aufnahmen von Oberflächen der Innenseite der so hergestellten Batteriehülsen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß das lediglich mit Matt-Nickel beschichtete Muster A zwar eine Rißbildung zeigt, daß die Risse jedoch in nachteiliger Weise nahezu ausschließlich in Richtung der Umformung verlaufen.

Ein vorteilhafteres Rißmuster, bei dem zusätzlich zu den Rissen in Längsrichtung auch Risse in einem Winkel von etwa 45° zu der Umformrichtung auftreten, zeigt sich bei den Mustern B, C und D. Hier ist das erfindungsgemäße Kaltband mit der Kobaltschicht auf einer Glanznickelschicht abgeschiedenen Matt-Kobaltschicht als in bekannten Kaltbändern mit ausschließlich einer Glanznickelbeschichtung bzw. einer Kombination aus einer Glanznickelschicht und einer Glanzkobaltschicht gleichwertig anzusehen. Dies ist insoweit überraschend, als daß zunächst erwartet wurde, daß die Verwendung von duktilem Matt-Kobalt (Muster C) eine gegenüber einer mit Glanzkobalt beschichteten Probe (Muster D) ein verschlechtertes Rißbild erzeugen würde. Die Bilder zeigen, daß verglichen mit der ausschließlich mit Matt-Nickel beschichteten Probe A die Proben B, C und D nach dem Umformen zu einer Batteriehülse eine verbesserte Oberflächenrauigkeit und damit eine größere Oberfläche aufweisen.

Mittels einer speziellen Meßapparatur zur Messung des Kontaktwiderstandes wurde die Alterungsbeständigkeit von zu testendem Batteriehülsenmaterial bestimmt. Dabei wurde, um möglichst realitätsnahe Meßwerte zu ermitteln, das zu untersuchende Kaltband zunächst zu einer Batteriehülse verarbeitet, so daß insbesondere gemäß dieser Erfindung abgeschiedene, spröde Beschichtungen unter Vergrößerung der Oberfläche aufbrechen. Anschließend wurde aus der aufgeschnittenen und flach gebogenen Zarge eine Ronde mit vorgegebenem Durchmesser herausgestanzt. Die zu untersuchende Ronde wird mit der ursprünglichen Hülseninnenseite unter definiertem Druck und unter Luftabschluß mit einer standardisierten Kathodenmasse bestehend aus Graphit, Mangandioxid und Kalilauge in dauerhaften Kontakt gebracht und bei einer Temperatur von 71° C über eine Dauer von 28 Tagen gelagert. Während dieser Lagerzeit wird das Testmaterial in regelmäßigen Abständen auf Raumtemperatur abgekühlt und der sich einstellende Kontaktwiderstand zwischen der Kathodenmasse und der zu untersuchenden Kaltbandronde gemessen. Die beschleunigte Alterung bei 71° C

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

11

über eine Zeitdauer von 28 Tagen entspricht näherungsweise einer Alterung bei Raumtemperatur über eine Zeitdauer von 2 Jahren. Erfahrungsgemäß lassen die gemessenen Ergebnisse sich in ihrer Tendenz grundsätzlich auf reale Alkaline-Batterien übertragen. Die erste Messung vor Beginn der Alterung zeigt gewöhnlich einen identischen Kontaktwiderstand auch für unterschiedlich beschichtetes Kaltband an. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß auf den bislang nur mit Luft in Kontakt befindlichen Metalloberflächen sich noch keine ausgeprägte Metalloxid-/Hydroxidschichten ausgebildet haben. Erst während der Alterung unter Kontakt mit der Kathodenmasse wird eine dickere Metalloxid/Hydroxidschicht ausgebildet, die dann einen Anstieg des elektrischen Widerstandes verursacht. Um nun das Verhalten eines Bandmaterials in einer frischen Batterie näherungsweise zu beschreiben, wird vorzugsweise der Kontaktwiderstand nach 7 Tagen betrachtet. Dies entspricht ungefähr einer Lagerdauer unter Raumtemperatur von ca. ½ Jahr. Man kann davon ausgehen, daß dieses Alter dem einer frischen Batterie beim Kauf durch den Kunden entspricht. Die in Fig. 2 dargestellten Ergebnisse der Alterungsbeständigkeitsmessung belegen die vorteilhaften Eigenschaften des nach der Erfindung hergestellten Bandmaterials. Der elektrische Kontaktwiderstand des Musters C liegt in allen Phasen der Alterung deutlich unter den bei den Mustern A und B gemessenen Werten und auf gleichem Niveau wie bei dem Muster D, dem Kaltband mit einer Glanznickelschicht und darauf aufgebrachtener Glanzkobaltschicht. Obwohl, wie die Oberflächenaufnahmen zeigen, das Muster B verglichen mit den Mustern C und D eine annähernd identische Oberflächenstruktur aufweist, wird über die Dauer der Meßreihe ein deutlich schlechterer Kontaktwiderstand gemessen. Dies wird auf die vorhandene Kobaltbeschichtung bei den Mustern C und D zurückgeführt. Es wird angenommen, daß auf der äußersten Oberfläche der Innenseite der Batterieöhülse sich primär eine sehr stabile und gut leitfähige Kobaltoxid-/Hydroxidschicht ausbildet, die eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als eine Nickeloxid-/Hydroxidschicht aufweist.

Sowohl die Ergebnisse der mikroskopischen Analyse als auch die Messungen des Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit der Alterungsdauer belegen, daß aus einem erfindungsgemäßen Kaltband ein aus einem Kaltband gemäß der WO 01/27355 A1 technisch gleichwertiges Produkt hergestellt werden kann. Bezüglich der erzielbaren Produktivität und den Herstellungskosten weist das erfindungsgemäße

WO 2004/090198

12

PCT/EP2004/003794

Kaltband gegenüber dem genannten Stand der Technik jedoch wesentliche Vorteile auf. So kann die Dicke der abgeschiedenen Kobalt-/Kobaltlegierungsschicht im Vergleich mit der WO 01/27355 A1 um 75 % reduziert werden, da sie nur zur Ausbildung einer relativ dünnen, besonders gut lagerbeständigen und gut elektrisch leitfähigen Deckschicht dient. Die abgeschiedene Schichtdicke beträgt maximal bis 0,2 μm , vorzugsweise aber um 0,05 μm . Hierdurch werden die Materialkosten für die kobalthaltige Beschichtung minimiert.

Gleichzeit kann gegenüber dem Stand der Technik gemäß der WO 01/27355 A1 die Stromdichte bei der Kobaltabscheidung von 10 auf maximal 20 A/dm^2 erhöht werden, vorzugsweise aber von 8 auf 16 A/dm^2 . Da die Stromdichte direkten Einfluß auf die Produktivität eines elektrolytischen Beschichtungsprozesses hat, ermöglicht das neue Verfahren eine um bis zu 100 % höhere Produktivität bei identischer Anlagenauslegung.

WO 2004/090198

13

PCT/EP2004/003794

Patentansprüche

1. Kaltband, dessen zumindest eine Seite mit einer elektrolytisch aufgetragenen Beschichtung versehen ist, vorzugsweise zur Verwendung für die Herstellung von Batteriehülsen durch Tief- und/oder Abstreckziehen, wobei die elektrolytisch aufgetragene Beschichtung wenigstens zwei Schichten aufweist, nämlich eine harte und spröde Glanznickelschicht sowie eine darauf aufgetragene kobalthaltige Schicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die kobalthaltige Schicht eine aus einem Elektrolytbad ohne Glanzbildnerzusätze abgeschiedene Matt-Kobalt- oder eine Matt-Kobaltlegierungsschicht ist.
2. Kaltband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matt-Kobalt- oder Matt-Kobaltlegierungsschicht zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von aus dem Kaltband durch Tief- und/oder Abstreckziehen geformten Batteriehülsen elektrisch leitfähige Partikel, wie z. B. Graphit, Ruß, TiN, und/oder Zusätze an Nickel, Eisen, Zinn, Indium, Palladium, Gold und/oder Wismut enthält.
3. Kaltband nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,20% und einer Dicke von bis zu 1 mm als metallisches Trägermaterial.
4. Kaltband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es auf dem metallischen Trägermaterial unterhalb der Glanznickelschicht ein- oder beidseitig vorbeschichtet ist.
5. Kaltband nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einer gegebenenfalls nach dem Aufbringen diffusionsgeglühten Nickelschicht vorbeschichtet ist.
6. Kaltband nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Glanznickelschicht weniger als 2 µm, vorzugsweise weniger als 1 µm beträgt.

WO 2004/090198

PCT/EP2004/003794

14

7. Kaltband nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Matt-Kobalt- bzw. Matt-Kobaltlegierungsschicht 0,01 bis 0,2 μm , vorzugsweise 0,01 bis 0,05 μm beträgt.
8. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines Kaltbandes mit einer aus wenigstens zwei Schichten gebildeten Beschichtung, wobei auf das Kaltband zunächst aus einem Nickelionen sowie organische Zusätze enthaltenden Elektrolytbad eine Abbauprodukte dieser Zusätze und/oder Reaktionsprodukte enthaltende, spröde Nickelschicht und nachfolgend auf diese Nickelschicht aus einem von organischen Glanzzusätzen freien, Kobaltionen enthaltenden Elektrolytbad eine duktile Kobalt- oder Kobaltlegierungsschicht abgeschieden wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Abscheidung des spröden Nickels und der Abscheidung des duktilen Kobalts / der duktilen Kobaltlegierung ein Spülschritt erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem zur Abscheidung der spröden Nickelschicht verwendeten Elektrolyten organische Glanzzusätze, sogenannte sekundäre Glanzbildner, insbesondere Butindiol, mit/ohne Zusatz von sogenannten primären Glanzträgern, insbesondere o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin), zugegeben sind.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Abscheidung des duktilen Kobalts / der duktilen Kobaltlegierung verwendete Elektrolyt Partikel von Graphit, Ruß, TiN und/oder Ionen von Nickel, Eisen, Zinn, Palladium, Gold und/oder Wismut enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der spröden Nickelschicht bei Stromdichten zwischen 8 und 16 A/dm^2 , vorzugsweise bei 16 A/dm^2 erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der duktilen Kobalt- bzw.

WO 2004/090198

15

PCT/EP2004/003794

Kobaltlegierungsschicht bei Stromdichten zwischen 10 und 20 A/dm², vorzugsweise bei 16 A/dm² erfolgt.

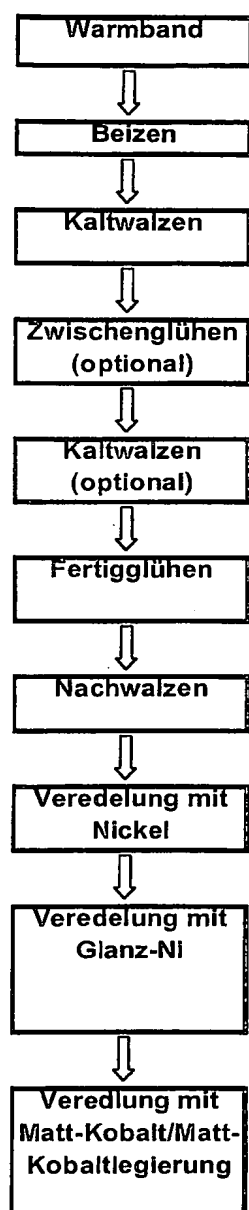
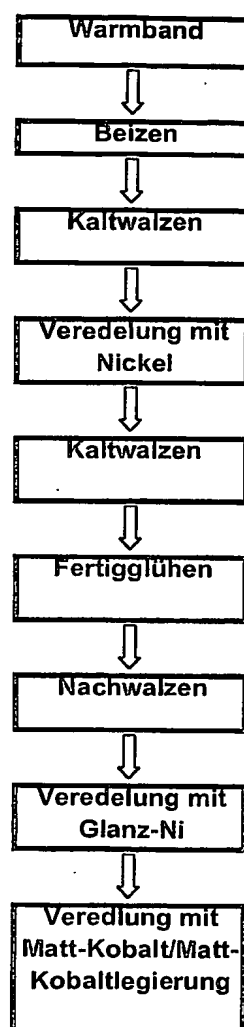
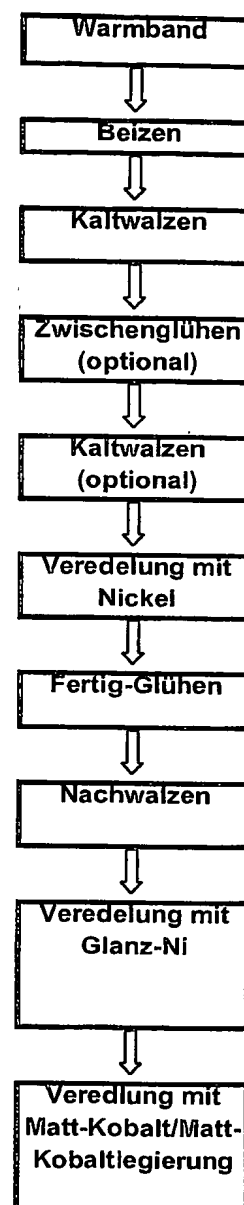
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Kaltband vor der elektrolytischen Abscheidung der spröden Nickelschicht eine erste, duktile Nickelschicht abgeschieden wird, wobei diese Abscheidung vorzugsweise elektrolytisch oder mittels PVD erfolgt.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaltband nach dem Aufbringen der ersten, duktilen Nickelschicht diffusionsgeglüht und gegebenenfalls nachgewalzt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaltband nach dem Aufbringen der ersten duktilen Nickelschicht in einem Zwischenschritt kaltgewalzt wird.
17. Batteriehülse, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umformen, insbesondere Tief- und/oder Abstreckziehen aus einem Kaltband nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 besteht, das vorzugsweise nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16 hergestellt ist.

WO 2004/090198

1/3

PCT/EP2004/003794

Fig. 1

Variante 1**Variante 2****Variante 3**

WO 2004/090198

2/3

PCT/EP2004/003794

Fig. 2

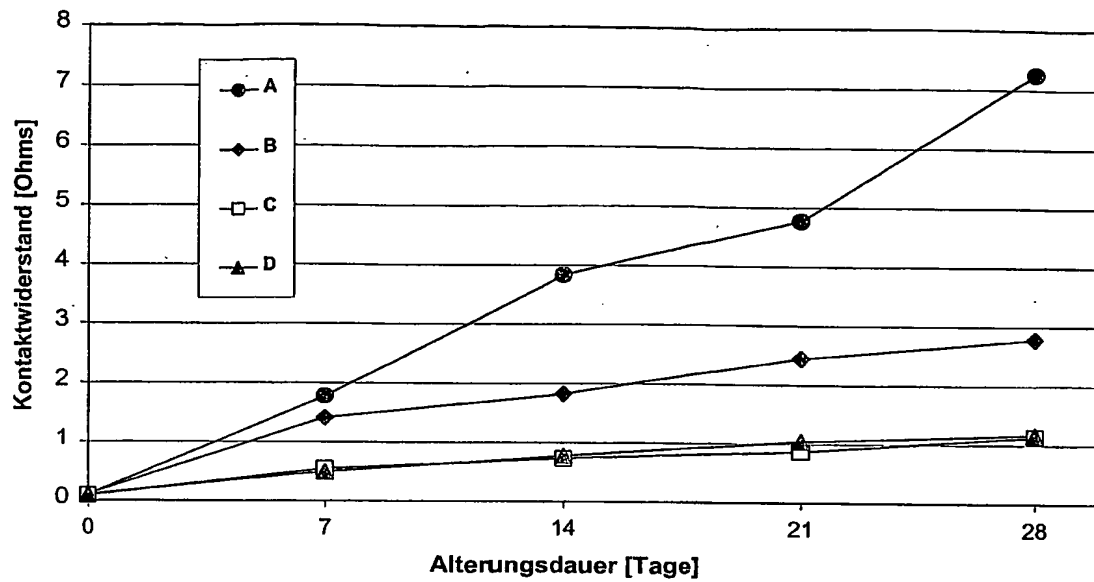
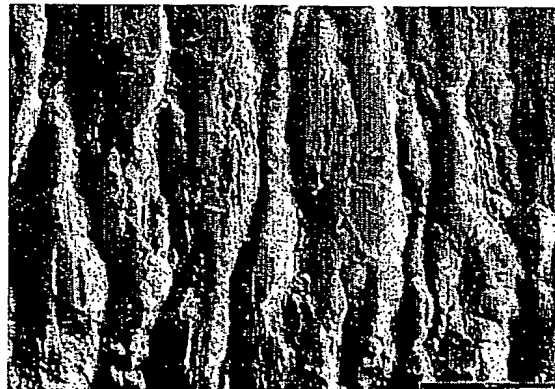


Fig. 3 A



WO 2004/090198

3/3

PCT/EP2004/003794

Fig. 3 B

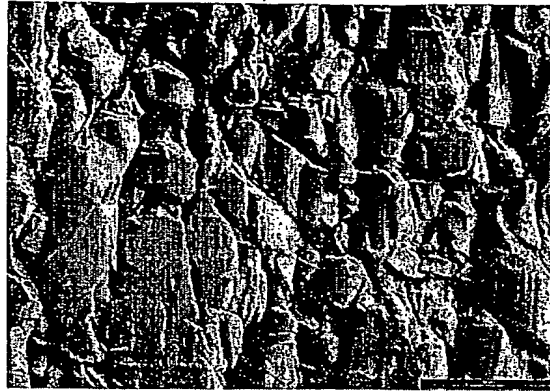


Fig. 3 C

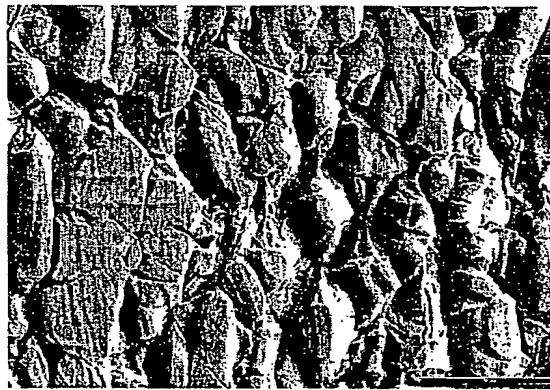


Fig. 3 D

